

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 3922673 A1

⑤1 Int. Cl. 5:
H01M 8/12
H 01 M 8/24

②1 Aktenzeichen: P 39 22 673.5
②2 Anmeldetag: 10. 7. 89
④3 Offenlegungstag: 24. 1. 91

DE 3922673 A1

⑦1 Anmelder:
Siemens AG, 1000 Berlin und 8000 München, DE

⑦2 Erfinder:
Ivers-Tiffée, Ellen, Dr.-Ing., 8000 München, DE;
Wersing, Wolfram, Dipl.-Phys., 8048 Kirchheim, DE

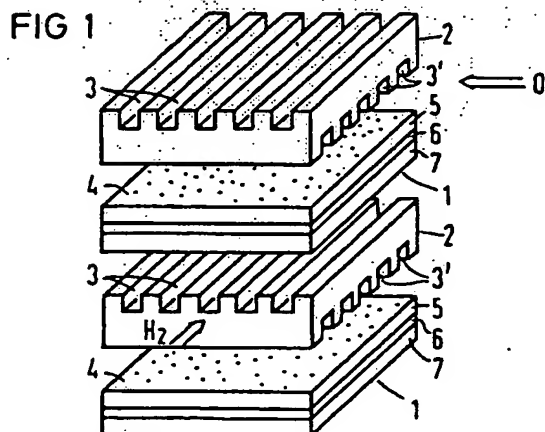
⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 34 45 251 C2
DE 28 52 647 C2
DE 27 47 467 B1
DE 34 37 500 A1
DE 28 24 408 A1

US-Z. NAKAMURA, Akio;
WAGNER, J. Bruce, Jr.: Defect Structure, Ionic
Conductivity, and Diffusion in Yttria Stabilized
Zirconia and Related Oxide Electrolytes with Fluorite
Structure. In: J. Electrochem. Soc. 133/8, 1986,
S. 1542-1548.

⑤4 Hochtemperaturbrennstoffzelle

Es wird ein neuartiger Aufbau für einen Hochtemperaturbrennstoffzellenstack vorgeschlagen, welcher mit Elektroden (5, 7) beschichtete Festkörperelektrolytfolien (6) aufweist, die mittels metallischer, mit Rillen (3) versehener Platten (2) zur Gasversorgung, zur elektrischen Serienverschaltung der Brennstoffeinzelzellen und als mechanischer Träger zu einem Brennstoffzellenstack mit hohem Wirkungsgrad und hoher Energiedichte verbunden werden. Der Übergang zwischen den unterschiedlichen Materialien des Festkörperelektrolyten (6) und der bipolaren Platte (2) wird durch einen Sandwichaufbau (51, 52, 53) gelöst, der eine kontinuierliche Änderung der thermisch-mechanischen Eigenschaften der Elektroden (5, 7) gewährleistet und mechanische Verspannungen oder gar Bruch beim Betrieb der Brennstoffzelle verhindert.



DE 3922673 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Hochtemperaturbrennstoffzelle für einen Brennstoffzellenstack sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

In einer Brennstoffzelle läuft ein Prozeß ab, der im Prinzip der Umkehrung der Elektrolyse entspricht. Die Reaktionspartner einer Verbrennungsreaktion, also "Brennstoff" und "Luft" werden in getrennten Kammern einer Brennstoffzelle in die entsprechenden Ionen des "Verbrennungsproduktes" überführt, wobei die dazu erforderlichen bzw. überschüssigen Elektronen von Elektroden abgegeben bzw. aufgenommen werden. Ein geeigneter Elektrolyt trennt die Reaktanden und verhindert einen Kurzschluß der Zelle, indem er eine hohe Leitfähigkeit für Ionen und gleichzeitig niedrige Leitfähigkeit für Elektronen aufweist.

Der auf die erzeugte elektrische Leistung bezogene Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle übertrifft denjenigen konventioneller Stromerzeuger, da es sich hierbei um eine direkte Stromerzeugung handelt, die nicht den Umweg über Wärme und Kraft gehen muß. In flüssiger Phase können Brennstoffzellen mit Hilfe von semipermeablen Membranen verifiziert werden. Da jedoch für jede Verbrennung Luft bzw. Sauerstoff benötigt wird und einer der Reaktionspartner daher in jedem Fall gasförmig ist, wird eine wirtschaftlich arbeitende und im großen Maßstab energieerzeugende Brennstoffzelle vorteilhaft in der Gasphase arbeiten.

Eine Ausführungsform einer Brennstoffzelle für Gase bzw. für die Gasphase stellt die Hochtemperaturbrennstoffzelle mit Festkörperelektrolyt dar. Deren wesentlicher Bestandteil ist eine Festkörperelektrolytfolie aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ), die beidseitig mit Elektroden beschichtet ist. Dieses Material zeigt bei einer optimalen Betriebstemperatur von ca. 1000°C eine hohe Leitfähigkeit für Sauerstoffionen, während gleichzeitig die Leitfähigkeit für Elektronen um Größenordnungen darunter liegt. Die Elektroden müssen für die verwendeten Gase (zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff) durchlässig und somit porös sein, damit die Überführung der Gase in Ionen in unmittelbarer Nähe des Elektrolyten erfolgen kann. Über die Fehlstellen im YSZ-Kristallgitter werden Sauerstoffionen vom Kathodenraum durch den Elektrolyten in den Anodenraum überführt und dort mit dem entsprechenden Gegenion zum Verbrennungsprodukt (zum Beispiel Wasser) vereinigt.

Aufgrund der niedrigen Zellspannung von ca. 1 Volt für eine H_2/O_2 -Zelle werden vorteilhafterweise mehrere solcher Zellen zu einem Modul mit entsprechend höherer Modulspannung zusammengebaut. Wegen der dazu nötigen seriellen Verschaltung und dem bevorzugt flächenhaften Aufbau einer Einzelzelle wird ein stapelartiger Aufbau von Einzelzellen zu einem Modul, einem sogenannten Brennstoffzellenstack angestrebt.

Im Stapel ergibt sich jedoch das Problem, Kathoden- und Anodenraum zweier benachbarter Zellen gasdicht voneinander zu trennen und dabei gleichzeitig den für die serielle Verschaltung notwendigen elektrischen Kontakt zwischen diesen beiden Elektroden herzustellen. Dieses Problem wird durch den für das Verfahren notwendigen Betriebsdruck der Gase von bis zu 16 bar verstärkt. Im Vergleich zu diesen relativ hohen Drücken ist außerdem die Festkörperelektrolytfolie äußerst dünn gefertigt, um die elektrischen Verluste (Spannungsabfall) zu minimieren und hat beispielsweise eine Schichtdicke von 100µm. Bei solch geringen Materialstärken

und den im Betrieb der Brennstoffzelle auftretenden großen Temperaturdifferenzen von ca. 1000°C kann bereits ein geringer Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der verwendeten Materialien zu großen mechanischen Spannungen und weiter zum Bruch und damit zum Ausfall der Zelle führen.

Für ein solches Konzept sind bisher keine geeigneten Materialien gefunden worden. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Hochtemperaturbrennstoffzelle anzugeben, die die beschriebenen Probleme vermeidet. Insbesondere soll sie für einen Dauerbetrieb geeignet und gegenüber den auftretenden hohen Temperaturen und Druckdifferenzen mechanisch stabil sein und bei der durch den Stapel vorgegebenen seriellen Verschaltung gute elektrische Leistung bringen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Hochtemperaturbrennstoffzelle für einen Brennstoffzellenstack mit

- stapelartig angeordneten Einzelzellen,
- beidseitig mit Elektroden beschichteten Festkörperelektrolytfolien,
- zwischen den beschichteten Elektrolytfolien angeordneten, elektrisch leitenden bipolaren Platten zur gasdichten Abtrennung der Einzelzellen und
- in der bipolaren Platte angeordneten Gaskanälen, wobei
- die Elektroden sandwichartig aus n Einzelschichten mit unterschiedlichem Elektrodenmaterial aufgebaut sind und
- die an sich bekannten Elektrodenmaterialien der Einzelschichten anhand ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizienten so ausgewählt sind, daß der Gesamtunterschied $\Delta\alpha$ zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Festkörperelektrolytfolie und der bipolaren Platte in n+1 Schritten $\Delta\alpha$ kontinuierlich überbrückt wird.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Der Erfindung liegt die Idee zugrunde, die Verbindung zwischen den Einzelzellen im Stapel mit einer bipolaren Platte vorzunehmen, welche eine sehr hohe elektrische (bzw. elektronische) Leitfähigkeit hat, in direktem Kontakt mit Kathode und Anode zweier benachbarter Einzelzellen steht, diese so elektrisch verbindet und die gleichzeitig die Gaskanäle enthält, in denen der "Brennstoff" an die Elektroden herangeführt bzw. das Verbrennungsprodukt von diesen weggeführt wird. Der unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen bipolarer Platte und der Festkörperelektrolytfolie wird dabei kontinuierlich durch geeignet gewählte unterschiedliche Materialien für die Einzelschichten überbrückt. So wird der hohe und für die Stabilität der Brennstoffzelle gefährliche Gesamtunterschied $\Delta\alpha$ der thermischen Ausdehnungskoeffizienten durch die n Einzelschichten auf n+1 Phasengrenzen zwischen unterschiedlichen Materialschichten aufgeteilt. Die dort auftretenden kleineren Unterschiede in thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha$ sind für die Stabilität der Brennstoffzelle bzw. des Brennstoffzellenstacks ungefährlich und können durch eine Erhöhung der Anzahl n der Einzelschichten beliebig weiter verkleinert werden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß zur Verwirklichung des Erfindungsgedankens genügend Materialien bereitstehen, die sowohl zum Aufbau der

Elektroden von Hochtemperaturbrennstoffzellen geeignet sind und außerdem ausreichend unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten in guter Verteilung im gewünschten Bereich $\Delta\alpha$ aufweisen.

Die erfindungsgemäße Hochtemperaturbrennstoffzelle zeigt einen hohen Wirkungsgrad bei hoher Energiedichte und kann kostengünstig aufgebaut werden.

Vorteilhafterweise besitzt eine erfindungsgemäße Hochtemperaturbrennstoffzelle eine Festkörperelektrolytfolie aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) und eine bipolare Platte aus Metall. Da sämtliche Reinelemente und Legierungen, die als Material für die bipolare Platte in Frage kommen, einen deutlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten α aufweisen, als das YSZ, wird vorteilhafterweise eine Legierung mit minimalem Ausdehnungskoeffizienten gewählt, um den Unterschied $\Delta\alpha$ möglichst gering zu halten. Weitere Forderungen an die bipolare Platte bzw. deren Material sind eine Gasundurchlässigkeit für Wasserstoff und Sauerstoff, gute elektronische Leitfähigkeit, Temperaturbeständigkeit bei 1000°C und eine ausreichende Festigkeit, da der bipolaren Platte aufgrund der relativ dünnen Elektrolytfolie, samt den Elektroden eine Trägerfunktion zukommt. Während der Wert α für YSZ unveränderbar bei ca. $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt, stehen eine Reihe von Legierungen zur Verfügung, die als Material für die bipolare Platte geeignet sind und deren thermische Ausdehnungskoeffizienten bei ca. 15 bis $19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegen. Für die bekannten geeigneten Legierungen besteht also mindestens ein $\Delta\alpha$ von 4 ppm/K. Um diese Differenz zu überbrücken, sind mindestens zwei Einzelschichten für die Elektroden erforderlich. Eine beliebige weitere Steigerung der Anzahl n der Einzelschichten ist natürlich möglich, erfordert aber einen höheren Aufwand bei der Herstellung und verursacht einen nicht zu vernachlässigenden zusätzlichen Kostenfaktor. Üblicherweise werden n Einzelschichten erzeugt mit $2 \leq n \leq 10$.

An das Elektrodenmaterial werden je nach Elektrodentyp unterschiedliche Anforderungen gestellt. Allgemein wird eine hohe elektrische Leitfähigkeit δ gefordert, die überwiegend auf Elektronenleitung basieren und oberhalb von 10^4 Sm^{-1} liegen soll, wobei für die Anode eine noch höhere Leitfähigkeit gefordert ist ($\geq 10^5 \text{ Sm}^{-1}$). Die Funktionsfähigkeit der Elektroden soll bei 1000°C und Drücken bis zu 16 bar gewährleistet sein, wobei im Anodenraum bzw. an der Anode eine reduzierende und an der Kathode eine oxidierende Atmosphäre (H_2 und O_2 bzw. Luft) herrscht. Da sowohl Anode als auch Kathode zwischen bipolarer Platte und Festkörperelektrolytfolie angeordnet sind, gelten für die Materialien beider Elektroden die gleichen Anforderungen an den thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_n . Beim Betrieb der Brennstoffzelle müssen die Gase (zum Beispiel H_2/O_2) durch die Elektroden zum Elektrolyten diffundieren und erfordern daher offene Poren in der Elektrode bzw. in den n Elektrodeneinzelschichten. Eine Porosität von 30 bis 70 Prozent, das heißt der am Volumen gemessene Porengleichhalt der Elektrode, ist für den gewünschten Zweck ausreichend.

Elektrodenmaterialien, die die genannten Anforderungen erfüllen, sind aus der Klasse der elektrisch leitfähigen Keramiken ausgewählt. Insbesondere wegen der unterschiedlichen Empfindlichkeit gegenüber reduzierenden bzw. oxidierenden Bedingungen, entstammen für die beiden Elektrodenarten geeignete Materialien unterschiedlichen chemischen Verbindungsklassen. Die Anode besteht erfindungsgemäß aus einem Zirkonoxid/

Nickel-Cermet (Cermet = ceramic metall), wobei die n Einzelschichten einen zum Elektrolyten hin abnehmenden Nickelgehalt aufweisen. Vorteilhafterweise ist das Zirkonoxid ebenfalls mit Yttrium stabilisiert und enthält bis zu 10 Mol-Prozent dieses Metalls. Der Nickelgehalt im Cermet darf dabei die Untergrenze von ca. 33 Volumen-Prozent nicht unterschreiten, da unterhalb dieser Percolation-Limit genannten Grenze nur noch eine sehr undefinierte elektronische Leitung beobachtet werden kann.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung sind die Anoden der Hochtemperaturbrennstoffzelle aus einem Zirkonoxid/Ceroxid/Nickel-Cermet hergestellt. Ceroxid besitzt im Gegensatz zu Zirkonoxid eine elektronische Leitfähigkeit und zusätzlich einen äquivalenten Ausdehnungskoeffizienten. In reduzierender Atmosphäre weist es eine elektronische Leitfähigkeit von ca. 100 Sm^{-1} auf. Dank dieses hohen Wertes kann die elektrische Leitung nicht nur über die Nickelkörner sondern auch über die Ceroxid-Körner erfolgen, so daß der Nickelanteil im Cermet reduziert und damit auch der α -Wert des Cermet verringert werden kann. So bleibt auch bei niedrigerem Nickelgehalt eine definierte und ausreichend hohe Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials erhalten.

Zur Auswahl des Kathodenmaterials stehen zum Beispiel eine Reihe von Mischoxiden des Typs ABO_3 aus der Gruppe der Perowskite ausgesucht zur Verfügung. Die Kationen A und B können dabei von jeweils einem Element gebildet werden oder eine stöchiometrisch genaue Mischung mehrerer Kationen darstellen. Ein A-Typ Kation kann zum Beispiel Lanthan sein, bei dem wechselnde Anteile durch Calcium oder schwerere Erdalkalitionen (zum Beispiel Strontium, Barium) ersetzt sein können. Die B-Typ Kationen sind Übergangsmetalle der sechsten bis achten Nebengruppe, wobei auch hier B für ein einziges oder eine Mischung mehrerer Elemente bzw. deren Kationen steht. Stets addieren sich jedoch bei Vorhandensein mehrerer Kationen eines Typs deren stöchiometrische Indices zur Zahl 1, so daß eine stöchiometrisch exakte Verbindung ABO_3 resultiert. Durch geeignete Variation der Kationen bzw. des Mischungsverhältnisses der Kationen werden als Kathodenmaterial geeignete Verbindungen erhalten, deren thermische Ausdehnungskoeffizienten α_n das Intervall $\Delta\alpha$ zwischen YSZ und dem Metall der bipolaren Platte gut abdecken. Es lassen sich daraus poröse und somit gasdurchlässige Schichten erzeugen, die bei den Betriebsbedingungen (1000°C/Luft) eine geschätzte Lebensdauer von über 40000 Stunden erzielen können, ohne wesentliche Änderungen ihrer Eigenschaften aufzuweisen.

Neben der Auswahl der Materialien für die jeweils n Elektrodeneinzelschichten anhand ihres Ausdehnungskoeffizienten α_n sind auch die Schichtdicken d_n der jeweiligen Einzelschicht von Bedeutung. Erfindungsgemäß werden daher Kathode und Anode so aufgebaut, daß sie bei dem im Betrieb auftretenden maximalen Temperaturintervall die gleiche thermische Gesamtausdehnung Δd aufweisen. Dabei wird in Abhängigkeit vom Ausdehnungskoeffizienten α_n die Schichtdicke d_n so variiert, daß für beide Elektroden die Summen der Produkte von α_n und d_n über die Schichten n , also $\sum \alpha_n \times d_n$ den gleichen Wert erhalten. Die Gesamtschichtdicke einer Elektrode liegt dabei vorteilhafterweise zwischen 20 und 500 μm .

Die Herstellung der Elektroden kann nach an sich bekannten Verfahren durch Plasmaspritzen, Foliengie-

Ben, Sputtern, Sol/Gel-Verfahren, Elektrophorese, Siebdruck, Thermal Spraying oder eine Kombination verschiedener Verfahren erfolgen. Erfindungsgemäß werden die Elektroden-schichten zum Beispiel beim Plasmaspritzen direkt auf der Elektrolytfolie in der entsprechenden Reihenfolge, Zusammensetzung und Schichtdicke aufgebracht. Durch geeignete Wahl der Prozeßparameter wird dabei die gewünschte Porosität von 30 bis 70 Prozent (gemessen am Volumen) erzielt.

Beim Foliengießen werden die Einzelschichten in der gewünschten Zusammensetzung und Stärke erfindungsgemäß zunächst als getrennte Rohfolien erzeugt. In der gewünschten Anordnung werden sie dann gestapelt, im Vakuum verpreßt und anschließend gesintert. Während dieses Schrittes kann gleichzeitig die Aufbringung der Elektrode auf der Festkörperelektrolytfolie erfolgen.

In einer weiteren Ausgestaltung des Erfindungsgedankens werden die Elektroden-einzelschichten nach- und übereinander direkt auf dem Elektrolyten, zum Beispiel durch Foliengießen erzeugt. Auch hier und ebenso beim Plasmaspritzen werden die Elektroden abschließend gesintert. In allen Verfahren wird erfindungsgemäß zunächst die Kathode auf dem Elektrolyten erzeugt und gesintert, da deren Material eine höhere Sinter-temperatur als das Anodenmaterial erfordert.

In vorteilhafter Weise wird zumindest eine Einzelschicht der Elektrolyten gesputtert, zum Beispiel um für die unterste Einzelschicht einen guten Kontakt zur Festkörperelektrolytfolie zu erzeugen.

Nach dem Sintern der Kathode wird in analoger Weise die Anode erzeugt. Die erforderlichen Sinter-temperaturen betragen für die Kathode 25 bis 1500°C und für die Anode 1100 bis 1350°C. Ein zusätzlicher vorteilhafter Effekt ergibt sich beim Sintern der Kathode. Da die Materialien der Einzelschichten unabhängig von ihrer Zusammensetzung ein mehr oder weniger verzerrtes aber im Prinzip identisches kubisches Kristallgitter besitzen, tritt während des Sintervorganges eine Diffusion von Komponenten der Einzelschichten in die jeweils benachbarte Schicht auf. So wird innerhalb ca. 50µm breiter Zonen beiderseits der Phasengrenzen eine kontinuierliche Angleichung der Schichtzusammensetzungen beobachtet. Das hat zur Folge, daß die ursprünglich diskreten Einzelschichten nunmehr eine Gesamtelektrode bilden, bei der über die Schichtdicke keine abrupten Änderungen der Zusammensetzung mehr auftreten. Vielmehr weisen die Zusammensetzung bzw. die Konzentrationen der Einzelkomponenten einen über die Schichtdicke kontinuierlichen und stetigen Verlauf auf, der sich auch in einem kontinuierlichen Verlauf der Schichteigenschaften, insbesondere der thermisch-mechanischen Eigenschaften äußert. Innerhalb der Elektroden-schicht treten so keine diskreten Änderungen der Ausdehnungskoeffizienten mehr auf, so daß eine optimale Anpassung an bipolare Platten und an Festkörperelektrolytfolie möglich wird. Obwohl diese Folie aufgrund der geringen Schichtdicke besonders empfindlich ist, können nun durch die thermische Ausdehnung keinerlei mechanische Spannungen mehr entstehen, so daß die diesbezügliche Bruchgefahr ausgeschlossen ist.

Im folgenden wird das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hochtemperaturbrennstoffzelle anhand eines Ausführungsbeispiels und der dazugehörigen drei Figuren näher erläutert. Dabei zeigt

Fig. 1 die Bestandteile und den Aufbau einer Hochtemperaturbrennstoffzelle in schematischer Darstellung,

Fig. 2 einen Querschnitt durch eine mit Elektroden

beschichtete Festkörperelektrolytfolie und

Fig. 3 im Diagramm dargestellte Meßpunkte verschiedener Elektrodenmaterialien.

Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einem modular aufgebauten Hochtemperaturbrennstoffzellenstack nach der Lehre der Erfindung. Ein solcher weist einen Stapel von zwei alternierenden Grundelementen, nämlich der beidseitig mit Elektroden beschichteten Festkörperelektrolytfolie 1 und der bipolaren Platte 2 auf. Drei Elemente 2, 1, 2 bilden eine einzelne Zelle BZ, wobei die bipolaren Platten 2 bereits wieder je ein Grundelement der im Stapel benachbarten Einzelzellen darstellen. Die einander gegenüberliegenden Oberflächen der bipolaren Platten 2 weisen rillenartige Vertiefungen 3 auf, die die Kanäle zum Gastransport darstellen. In ihnen wird zum Beispiel an die Kathode 5 Sauerstoff (Luft) und an die Anode 7 Brennstoff, zum Beispiel Wasserstoff, herangeführt. Auf der Anodenseite erfolgt auch der Abtransport des Verbrennungsproduktes, das im gewählten Beispiel in Form von Wasserdampf entsteht. Gleichzeitig stellt die metallische bipolare Platte 2 eine elektrisch leitende Verbindung zwischen der Kathode 5 einer Zelle mit der Anode 7 der benachbarten Zelle her. Dies entspricht einer elektrischen Serienschaltung der Einzelzellen, infolge dessen sich die Betriebsspannungen der Einzelzellen im Brennstoffzellenstack addieren. Gleichzeitig wird über die bipolare Platte die beim Betrieb der Hochtemperaturbrennstoffzellen entstehende überschüssige Wärme nach außen abgeführt. In der Figur ist die Richtung der luftführenden Rillen 3 um 90° gegen die den Brennstoff führenden Rillen 3 versetzt, was hier den zusätzlichen Vorteil einer erhöhten mechanischen Stabilität der bipolaren Platte und somit des gesamten Hochtemperaturbrennstoffzellenstacks erbringt. An der in der Figur mit 4 bezeichneten Oberfläche sind offene Poren dargestellt, in denen die Gase durch die Elektrode bis zur Festkörperelektrolytfolie 6 vordringen können. Die Sauerstoffatome nehmen dann zum Beispiel an der Kathode 5 Elektronen auf, werden so in die O²⁻-Ionen überführt, diffundieren in den gasdichten Körper der Festkörperelektrolytfolie 6 ein, durchdringen diesen und verbinden sich dann mit den an der Anode 7 erzeugten Wasserstoffionen zum Verbrennungsprodukt Wasser. Dabei werden an der Anode Elektronen erzeugt, die an der Kathode zur Erzeugung der Sauerstoffionen benötigt werden. Infolgedessen fließt ein elektrischer Strom durch die Brennstoffzelle. Da die Festkörperelektrolytfolie 6 zwar Ionen leitet, aber keine Elektronen, wird so in den Einzelzellen ein elektrischer Kurzschluß vermieden.

Fig. 2 stellt den genauen Aufbau einer mit Elektroden 5 und 7 beschichteten Festkörperelektrolytfolie 6 dar, wobei der gesamte Aufbau das Grundelement 1 bildet. Jede Elektrode besteht dabei aus mehreren Einzelschichten (zum Beispiel 51, 52 und 53), die in der Figur nur für die Kathode 5 explizit dargestellt sind.

Zur Herstellung dieses Grundelementes 1 werden nun zunächst geeignete Kathodenmaterialien ausgewählt. In dem Diagramm der Fig. 3 sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α einiger als Kathodenmaterial geeigneter Verbindungen vom ABO₃-Mischoxid-Typ gegen die entsprechende Leitfähigkeit σ aufgetragen. Der besonders herausgehobene unterste linke Meßpunkt entspricht dem Material der Festkörperelektrolytfolie, während die Quadrate Meßpunkte für einige Metalle bzw. Legierungen (zum Beispiel MA 956, H 230, Ni, oder H 214) darstellen, die als Material für die bipolare Platte 2 geeignet sind. Die auf der Abszisse gekenn-

zeichneten Punkte sind die Grenzwerte bezüglich des Ausdehnungskoeffizienten α für die Festkörperelektrolytfolie 6 (FK) und für ein ausgewähltes Metall (BP). Die Differenz zwischen diesen beiden Punkten FK und BP stellt das zu überbrückende $\Delta\alpha$ dar. Gut zu erkennen ist, daß in diesem Bereich eine ausreichende Anzahl von Meßpunkten für geeignetes Kathodenmaterial existiert. Um eine kontinuierliche Änderung der Eigenschaften der Kathode 5 bzw. deren Einzelschichten zu gewährleisten, werden nun solche Materialien ausgewählt, die auf bzw. in der Nähe einer der beiden Grenzpunkte verbindenden Geraden liegen. Somit wird zwischen Festkörperelektrolytfolie 6 und bipolarer Platte 2 auch in bezug auf die Leitfähigkeit α ein kontinuierlicher Übergang geschaffen.

Für die unterste, mit der Festkörperelektrolytfolie 6 verbundene Einzelschicht 51 wird zum Beispiel als Material $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$, für die darüberliegende Einzelschicht 52 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Mn_{0.5}Co_{0.5})O_3$ und für die oberste, mit der bipolaren Platte 2 verbundene Einzelschicht 53 $(La_{0.8}Sr_{0.2})CoO_3$ ausgewählt.

Die Einzelschichten werden getrennt als Rohfolien gegossen, wobei dem Kathodenmaterial vor dem Foliengießen fein verteilte Kunststoffpartikel zugemischt werden, welche beim Sintern verbrennen und die gewünschten Poren in der Kathode erzeugen. Die zum Beispiel jeweils 50 μm dicken Rohfolien werden nun auf einer zum Beispiel 100 μm dicken Festkörperelektrolytfolie 6 in der angegebenen Reihenfolge gestapelt, im Vakuum verpreßt und schließlich bei 1400°C gesintert. In der Fig. 2b ist der Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten α durch die Kathodeneinzelschichten (51, 52, 53) vor dem Sintern aufgetragen. Die Stufen stellen die Differenzen $\Delta\alpha$ zwischen den Einzelschichten untereinander bzw. zu der Festkörperelektrolytfolie 6 dar. Zur Veranschaulichung gibt das Diagramm auch die entsprechenden Werte für die später zu erzeugende Anode wieder und beschreibt somit als Ganzes keinen realen Zustand. Fig. 2c dagegen zeigt den α -Verlauf nach dem Sintern. Durch Diffusion von Komponenten der Einzelschichten über die Phasengrenzen hinaus hat sich nicht nur eine kontinuierliche Verteilung dieser Komponenten in der Kathode 5 ergeben, sondern auch ein stetiger, in Richtung bipolarer Platte 2 ansteigender Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten durch die Kathode 5.

Zur Auswahl eines geeigneten Materials für die Anode 7 wird ein Cermet aus Nickel/CerOxid mit unterschiedlichen Nickelgehalten hergestellt, dessen Meßwertdiagramm α/σ ein ähnliches Bild wie das der Kathodenmaterialien in Fig. 3 ergibt. Zur Herstellung wird Nickeloxidpulver mit Ceroxidpulver in wechselnden Molverhältnissen von 0,25 : 0,75 bis 1,0 : 0 vermahlen und vermischt, daraus eine keramische Masse bereitet und Rohfolien von ca. 50 μm Stärke gegossen. Ähnlich wie bei der Kathode werden auch diese Rohfolien in der geeigneten Reihenfolge mit ansteigendem Ausdehnungskoeffizienten auf der noch unbeschichteten Seite der Festkörperelektrolytfolie 6 gestapelt, im Vakuum verpreßt und bei ca. 1200°C gesintert. Der im Anodenmaterial noch vorhandene, vom Nickeloxid herrührende überschüssige Sauerstoff wird erst später beim Betrieb der fertigen Hochtemperaturbrennstoffzelle unter den reduzierenden Bedingungen der Anode (Wasserstoffatmosphäre) entfernt. Die dabei entstehende Porosität von 30 bis 70 Prozent ist ausreichend, kann jedoch ebenfalls durch Zumischen von Kunststoffpartikeln zum Anodenmaterial vor dem Foliengießen verstärkt bzw. erhöht werden.

Zur endgültigen Montage der Hochtemperaturbrennstoffzelle werden nun die beschichteten Festkörperelektrolytfolien (Grundelemente 1) mit den bipolaren Platten 2 in geeigneter Weise gasdicht zu einem Brennstoffzellenstapel zusammengefügt. Vervollständigt wird die funktionsfähige Hochtemperaturbrennstoffzelle durch weitere Einrichtungen zum elektrischen Anschluß, zur Beschickung mit Luft und Wasserstoff (bzw. anderem "Brennstoff", zum Beispiel CO) oder zur Kühlung. Der fertige Hochtemperaturbrennstoffzellenstapel stellt eine, im Vergleich zu bekannten Hochtemperaturbrennstoffzellen kostengünstigen Energieerzeuger von hoher Energiedichte dar.

Patentansprüche

1. Hochtemperaturbrennstoffzelle für einen Brennstoffzellenstapel mit

- stapelartig angeordneten Einzelzellen (BZ),
- beidseitig mit Elektroden (5, 7) beschichteten Festkörperelektrolytfolien (1),
- zwischen den beschichteten Elektrolytfolien angeordneten, elektrisch leitenden bipolaren Platten (2) zur gasdichten Abtrennung der Einzelzellen und
- in der bipolaren Platte (2) angeordneten Gaskanälen (3).

wobei

- die Elektroden (5, 7) sandwichartig aus n Einzelschichten (51, 52, 53) mit unterschiedlichem Elektrodenmaterial aufgebaut sind und
- die an sich bekannten Elektrodenmaterialien der Einzelschichten anhand ihres thermischen Ausdehnungskoeffizienten so ausgewählt sind, daß der Gesamtunterschied $\Delta\alpha$ zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Festkörperelektrolytfolie und der bipolaren Platte in n + 1 Schritten $\Delta\alpha$ kontinuierlich überbrückt wird.

2. Hochtemperaturbrennstoffzelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Festkörperelektrolytfolie (6) aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid besteht.

3. Hochtemperaturbrennstoffzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die bipolare Platte (2) aus Metall besteht.

4. Hochtemperaturbrennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (7) aus einem Zirkonoxid/Nickel-Cermet besteht, wobei die Einzelschichten einen unterschiedlichen, zur bipolaren Platte (2) hin zunehmenden Nickelgehalt aufweisen.

5. Hochtemperaturbrennstoffzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode (7) aus einem Zirkonoxid/Ceroxid/Nickel-Cermet besteht, wobei die Einzelschichten der Anode unterschiedliche, zur bipolaren Platte (2) hin zunehmende Nickelgehalte aufweisen.

6. Hochtemperaturbrennstoffzelle nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenmaterial ein Mischoxid auf der Basis von Lanthanmanganat ist, bei dem unterschiedliche Anteile an Lanthan durch schwere Erdalkalitionen und ebenfalls unterschiedliche Anteile des Mangan oder das gesamte Mangan durch andere Übergangsmetallionen der sechsten bis achten Nebengruppe ersetzt sein können.

7. Hochtemperaturbrennstoffzelle nach mindestens

einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Kathode (5) und Anode (7) aus jeweils n Einzelschichten bestehen, wobei $2 \leq n \leq 10$.

8. Hochtemperaturbrennstoffzelle nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicken d_n der n Einzelschichten in Abhängigkeit von den Ausdehnungskoeffizienten α_n so bemessen werden, daß die Summen $\sum \alpha_n \times d_n$ für Kathode (5) und Anode (7) den gleichen Wert erhalten, und so für beide Elektroden die gleiche thermische Gesamtausdehnung Δd erzielt wird.

9. Hochtemperaturbrennstoffzelle nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden eine Porosität von 30 bis 70 Prozent aufweisen.

10. Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperaturbrennstoffzelle, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

a) nacheinander abfolgendes Erzeugen von n Einzelschichten (51, 52, 53) unterschiedlichen Elektrodenmaterials für die Kathode (5) durch Foliengießen, Sputtern, Thermal-Spraying, Sol/Gel-Verfahren, Elektrophorese, Siebdruck oder Plasmaspritzen auf einer Seite einer Festkörperelektrolytfolie (6).

b) Sintern des aus den n übereinander aufgetragenen Einzelschichten bestehenden Folienstapels in einem oder mehreren Schritten.

c) Erzeugen der Anode (7) aus Einzelschichten auf der anderen Seite der Festkörperelektrolytfolie (6) in analoger Weise.

d) Sintern des die Anode (7) bildenden Folienstapels.

e) gasdichtes Zusammenbauen mehrerer mit Elektroden beschichteter Festkörperelektrolytfolien (1) zu Brennstoffzellenstapeln, wobei als elektrisch verbindende Elemente bipolare metallische Platten (2) zwischen den Elektrolytfolien angeordnet werden, die rillenartige Vertiefungen (3) aufweisen und im Stapel die Gaskanäle für die Brennstoffzu- und -abfuhr darstellen.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Elektroden bei unterschiedlicher Temperatur gesintert werden, wobei für die Kathode (5) eine höhere Sintertemperatur gewählt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode bei 1250 bis 1500°C und die Anode bei 1100 bis 1350°C gesintert wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden jeweils in einer Gesamtschichtdicke von 20 bis 500 µm erzeugt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß für jede Elektrode zwei bis zehn Einzelelektrodenschichten erzeugt werden, die jeweils einen unterschiedlichen, in Richtung bipolarer Platte (2) ansteigenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß für die Anode (7) ein Zirkonoxid/Nickel-Cermet verwendet wird, wobei die Anodeneinzelschichten einen in Richtung bipolarer Platte (2) ansteigenden Nickelgehalt aufweisen, der 33 bis 100 Volumen-Prozent beträgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14,

dadurch gekennzeichnet, daß als Anodenmaterial ein Zirkonoxid/Cermet/Nickel-Cermet verwendet wird, wobei die Anodeneinzelschichten einen in Richtung bipolarer Platte (2) zunehmenden Nickelgehalt aufweisen.

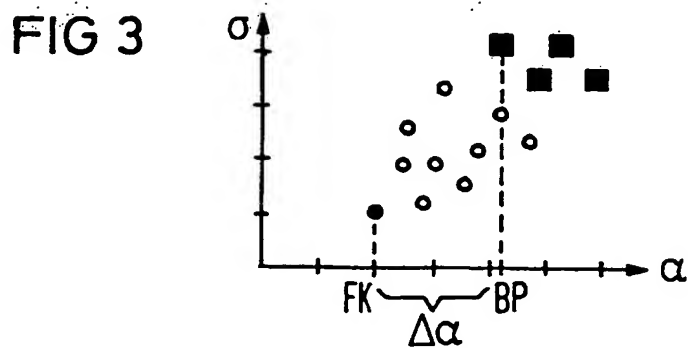
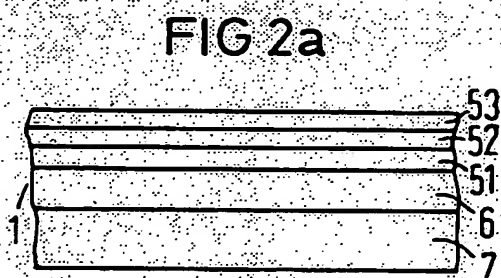
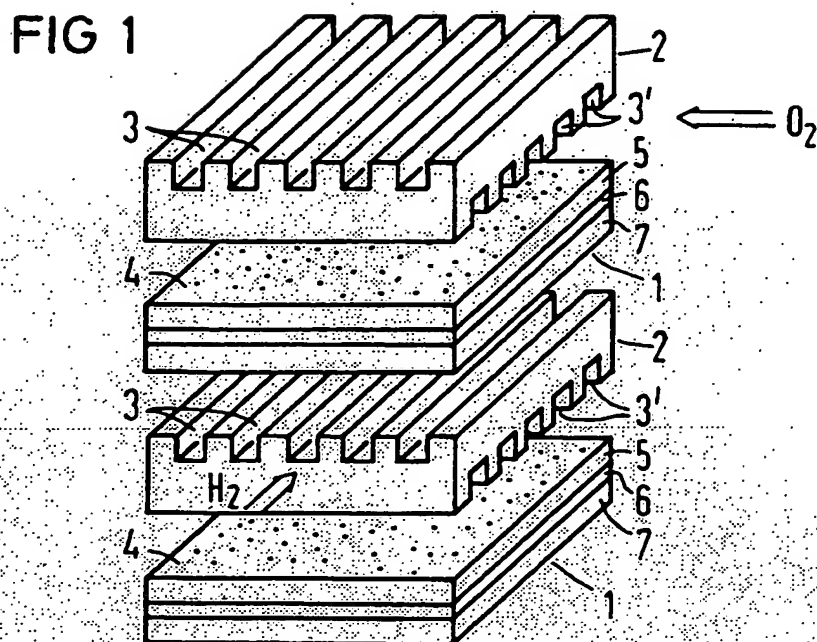
17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathodenmaterial ein Mischoxid auf der Basis von Lanthan-Manganat verwendet wird, wobei das Lanthan teilweise durch schwere Erdalkalitionen und das Mangan zumindest teilweise durch Übergangsmetallionen der ersten Reihe der sechsten bis achten Nebengruppe ersetzt sein kann.

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Einzelschicht durch Sputtern erzeugt wird.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelelektrodenschichten separat als Rohfolien durch Foliengießen erzeugt werden und vor dem Sintern zur Gesamtelektrode gestapelt und verpreßt werden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

— Leerseite —



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.